

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Appl. No. 09/604,097

Doc. Ref. AD8

SEMICONDUCTOR THIN FILM GROWTH METHOD

Patent Number: JP5074710

Publication date: 1993-03-26

Inventor(s): IMAI HIDEAKI; others: 01

Applicant(s): ASAHI CHEM IND CO LTD

Requested Patent: ☐ JP5074710

Application Number: JP19910231648 19910911

Priority Number(s):

IPC Classification: H01L21/203; B01J19/08; C30B23/08; C30B29/38; H01L21/205; H01L33/00

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a GaN semiconductor thin film which is optimum for the photo-element of an ultraviolet-blue color region.

CONSTITUTION: Using a plasma gas cell provided in vacuum, a GaN semiconductor thin film is formed by a film forming method using the vacuum device such as a gas source MBE and the like using activated nitrogen as the source of nitrogen. As a result, a flat thin film, having excellent crystallizability, can be obtained. Also, as the carrier density can be controlled easily, this method is considered optimum as the manufacturing method for semiconductor thin film to be used for photo element.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-74710

(43)公開日 平成5年(1993)3月26日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H01L 21/203		M 8422-4M		
B01J 19/08		F 6345-4G		
C30B 23/08		M 9040-4G		
	29/38	D 7821-4G		
H01L 21/205		7454-4M		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-231648

(22)出願日 平成3年(1991)9月11日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番8号

(72)発明者 今井 秀秋

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72)発明者 宮田 邦夫

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡辺 一雄

(54)【発明の名称】 半導体薄膜の成長方法

(57)【要約】

【目的】 紫外～青色領域の光素子用として最適なGa N系半導体薄膜を得ること。

【構成】 真空中に設置したプラズマガスセルを使用し、活性化した窒素を窒素源に用いてGa N系半導体薄膜をガスソースMBEなどの真空装置を使用した成膜方法により作製する。

【効果】 薄い膜厚で平坦であり、結晶性に優れた薄膜を得ることができる。また、キャリア密度の制御が容易であるため光素子用の半導体薄膜の作製方法として最適である。

R011609

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高真空中で窒化ガリウム系半導体薄膜を製造するに際し、プラズマガスセルにより生成した活性窒素を基板表面に供給することを特徴とする窒化ガリウム系半導体薄膜の成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特にディスプレイ、光通信に最適な紫外域～青色発光ダイオードおよびレーザーダイオード等に用いることができる窒化ガリウム系半導体薄膜の成長方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 半導体素子、特に可視域発光ダイオード(LED)は、広い分野において表示素子として使用されているが、従来、紫外域～青色発光ダイオードおよびレーザーダイオードは実用化されておらず、特に3原色を必要とするディスプレイ用として開発が急がれている。紫外域～青色発光ダイオードおよびレーザーダイオードとしては、ZnSe、ZnS、Ga₂NおよびSiCなどを用いたものが報告されている。

【0003】 窒化ガリウム(GaN)は、多くはサファイア面上にMOCVD法、あるいはVPE法により成膜されている(Journal of Applied Physics, 56(1984)2367-2368)が、反応温度を高くする必要があり、製造が難しいばかりでなく、窒素が不足しているために、キャリア密度が極めて大きくなり、良好な半導体特性が得られていない。

【0004】 また、低温成膜を実現するために、窒素源を電子シャワーにより活性化を試みがある(Jap. J. Appl. Phys., 20, L545(1981))が、この方法によっても膜質の向上には不十分であるとされている。また、窒素の不足を起こさないように活性の高い窒素源を用いて成膜を行うことが考えられている。活性の高い窒素源としては、原子状窒素、窒素イオンがあるが、従来のプラズマを利用した技術(J. Vac. Sci. Technol., A7 P. 701(1989))などでは、これらを効率よく生成させることは難しい。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 半導体薄膜としての特性が良好なGaN薄膜を作製するために、活性の高い窒素を高効率で生成して低温成膜することは必要でありながら実現していないのが現状である。本発明は、この問題を解決して半導体として良好な特性を有するGaN系薄膜を作製しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは前記問題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、高真空中でプラズマガスセルを使用する成膜方法により、良好な特性を

2

有するGaN系薄膜製造が可能になることを見だし本発明を完成するにいたった。すなわち、本発明は高真空中で窒化ガリウム系半導体薄膜を製造するに際し、プラズマガスセルにより生成した活性窒素を基板表面に供給することを特徴とする窒化ガリウム系半導体薄膜の成長方法である。

【0007】 本発明における高真空とは 10^{-8} Torr以下の圧力のことであり、GaN薄膜成膜に必要なガス、金属蒸気が互いに衝突せずに基板に到達するためには、 10^{-8} Torr以下の圧力にし、平均自由行程を大きくすることが好ましいものとなる。本発明においては、プラズマガスセルを用いることにより、基板の表面にはプラズマが直接には触れないようにして、このガスセル内部で生成せしめたプラズマ中の活性窒素を高真空中に引き出して基板表面に供給することによって基板表面で活性窒素とガリウム原子等が反応して目的とする半導体薄膜を作製することを可能とした。基板の表面に直接プラズマが触れると、薄膜表面がスパッタされるため、平坦性が悪くなったり窒素が抜けたりするため半導体薄膜として特性の低いものしか得ることができなくなる。

【0008】 本発明のプラズマガスセル8の構造は、プラズマ化させるガスをプラズマガスセルに供給するためのガス導入管12、オリフィス10、プラズマを発生させるための電極やコイルからなることを特長としている。プラズマガスセル内においてプラズマが安定して生成せしめるためには、セル内部を適当な圧力に保持する必要がある。その圧力は、プラズマを発生させるガスの種類、プラズマガスセルの構造とサイズ、印加する高周波の周波数や印加電圧によって変化するため一時的に決めることはできないが、プラズマを安定に維持するためには少なくとも 10^{-4} Torr以上にすることが好ましく、さらに好ましくは 10^{-3} Torr以上である。

【0009】 プラズマガスセルの構造は、印加する高周波の周波数、印加電圧や該セル内圧力によって変える必要があり、電極間距離、プラズマガスセルの容積、あるいは該セルに設置するプラズマガスの出口の数や形状を適当な値に設計すればよい。プラズマガスセル内の圧力は、成長室内の圧力より高くすることが重要であり、それによりプラズマを安定に保持するとともに、成長室と該セル内との圧力差によりプラズマを該セルから引き出して結晶成長面に供給することを可能としたものである。プラズマガスセル内の圧力を維持する方法としては、該セルのプラズマの出口に適当なオリフィス、ノズル、あるいはスリットを設けることにより実施することができる。その開口面積や形状等は導入するガスの量、結晶成長室の大きさおよびポンプの排気速度によって変えればよい。

【0010】 プラズマを発生させるためには、該セルに適当な電極を設けた静電容量型にするか、あるいは適当

3

なコイルを設けた誘導結合型を選び、該電極あるいはコイルに適当な電圧と周波数の高周波を印加することにより行うことができる。また、該セルからプラズマを成長室内に引き出すためには、上記のように圧力差を利用するものであるが、さらに該プラズマ中から必要とする活性種を選択的に基板表面に供給したり、プラズマにエネルギーを与えるために、該セルと結晶成長表面との間に適当な直流あるいは交流の電界を印加することもできる。

【0011】本発明における窒素源としては、窒素、アンモニアあるいは三フッ化窒素を単独で、またはそれらを主体とする混合ガスを用いることができる。窒素、アンモニアあるいは三フッ化窒素と混合するガスとしてはアルゴンやヘリウム等の不活性ガスを使用することができる。これらのガスの供給方法としては該セルに至る配管の途中にバルブや流量制御装置、圧力制御装置を接続することによりこれらのガスの混合比や供給量の制御、供給の開始・停止を行うことをできるようにしたものを

【0012】本発明において窒化ガリウム系半導体薄膜を成長するために使用する基板としては、Si、Al₂O₃、ZnO、MgO、SiC、もしくはGaAs、InAsなどのIII-V族化合物半導体、ZnSeなどのII-VI族化合物半導体などの単結晶基板、石英ガラス、MESAガラス等のガラス基板を用いる。また、基板とGa₂N系薄膜との間にパフ層としてアモルファス状の物質、例えばAlN、Ga₂N、Si、SiC等、あるいは単結晶物質として、例えばAlN、ZnO、SiC等を設けることができる。これらの基板のなかでも、サファイア(Al₂O₃)においてR面基板を用いることが好ましく、そのオフ角は0.8度以下であることが好ましい。さらに、サファイアR面をサファイアc軸のR面射影を軸として9.2度回転させた面を用いるとより好ましいものとなり、高配向性のGa₂N系半導体薄膜を得ることが可能となる。基板は基板加熱装置により200~900℃の範囲で加熱する。

【0013】本発明におけるGa₂N系半導体薄膜とは、例えばGa₂Nの他にGa_{1-x}Al_xN、Ga_{1-x}In_xN、Ga_{1-x}B_xNなどのGa₂Nを主体とした混晶化合物半導体薄膜のことである。さらに、Ga₂N系半導体薄膜を作製するときに不純物をドーピングして、キャリア密度制御、p型あるいはn型制御を行うこともできる。ドーピングする不純物の例としてはMg、Zn、Be、Sb、Si、Ge、C、Sn、Hg、As、P等がある。これらのドーパントの種類とドーピング量を変えることによってキャリアの種類やキャリア密度を変えることができる。

【0014】実際に、Ga₂N系半導体薄膜を用いて発光素子(LED)やレーザーダイオードを作製する場合においては、これらの混晶系のGa₂N系半導体薄膜やドー

4

ピングしたGa₂N系半導体薄膜を組み合わせて、pn接合、シングルヘテロ構造、ダブルヘテロ構造、量子井戸構造、超格子構造等の構造を持った素子を作製するものである。

【0015】以下、一例としてガスソースMBE法を用いたGa₂N系半導体薄膜の製造方法について説明するが、とくにこれに限定されるものではない。装置としては、図1に示すような真空容器1内に、蒸発用ルツボ(クヌードセンセル)2、3および4、プラズマガスセル8、基板加熱ホルダー5を備えたガスソースMBE装置を使用した。

【0016】蒸発用ルツボ2にはGa金属を入れ、基板面においてGa蒸気が $10^{12} \sim 10^{19} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ になる温度に加熱した。窒素の導入にはガス導入管12を用い、窒素をプラズマガスセル8内でプラズマ化しオリフィス10を通して基板6に直接吹き付けるようにした。窒素の導入量は基板表面において活性窒素量がGa蒸気の少なくとも10倍以上になるように供給した。蒸発用ルツボ3にはIn、Al、As、Sb等を入れ、所定の組成の混晶系の化合物半導体になるように温度および時間を制御して成膜を行なう。蒸発用ルツボ4にはMg、Zn、Be、Sb、Si、Ge、C、Sn、Hg、As、P等を入れ、所定の供給量になるように温度および供給時間を制御することによりドーピングを行なう。

【0017】基板6にはサファイアR面を使用し、200~900℃に加熱した。サファイアR面基板は、オフ角が0.8度以下のものが好ましく、さらに好ましくはサファイアR面をサファイアc軸のR面射影を軸として9.2度回転させた面を用いることである。まず、基板6を真空容器1内で900℃で加熱した後、所定の成長温度に設定し0.1~30オングストローム/secの成長速度で0.4~10μmの厚みのGa₂N系半導体薄膜を作製する。

【0018】このGa₂N系半導体薄膜のキャリア密度をファンデア・ポー法により測定したところ、 $10^{17} / \text{cm}^2 \sim 10^{20} / \text{cm}^2$ であった。また、200Kにおいてカソードルミネッセンス(CL)を測定したところ、図2に示すように3.5eV付近にピークをもつスペクトルが得られた。

【0019】

【実施例】以下、実施例によりさらに詳細に説明する。

【0020】

【実施例1】窒素のプラズマを用いたガスソースMBE法により、Ga₂N薄膜を成膜した例について説明する。図1に示すような真空容器1内に、蒸発用ルツボ2、プラズマガスセル8、および基板加熱ホルダー5、さらにプラズマガスセル8にガスを供給するためのガス導入管12、ガス流量調節バルブ13および高周波電源14を備えたガスソースMBEを用いた。

【0021】蒸発用ルツボ2にはGa金属を入れ、10

5

20℃に加熱した。ガスとしては窒素を使用し、ガス導入管12を通してプラズマガスセル8に5cc/minの速度で供給した。プラズマガスセル8としては、内容積が80ccの石英ガラス製とし、該ガスセルのプラズマの出口には石英ガラス製の孔径1ミリのオリフィス10を設けておく。電極9としては銅板を使用して、高周波電源14と銅線により配線した。該ガスセル中の圧力はほぼ 10^{-8} Torrに保持し、電極9には13.56MHzで300ワットの出力の高周波を印加することにより、窒素のプラズマを発生せしめた。発生した活性窒素はオリフィス10を通過して、該オリフィスと5cm離れて設けてある基板6に供給した。

【0022】基板6としては、オフ角が0.5度のサファイアR面を使用する。真空容器内の圧力は、成膜時において 2×10^{-8} Torrであった。まず、基板6を900℃で30分間加熱し、ついで750℃の温度に保持し成膜を行う。成膜は窒素をプラズマガスセル8から供給しながらGaのルツボのシャッターを開けて行い、1.2オングストローム/secの成膜速度で膜厚0.8μmのGa-N薄膜を作製した。

【0023】このGa-N薄膜のX線回折スペクトルを測定した例は、図3に示すように高配向性のGa-Nが生成していることがわかる。また、キャリア密度をファンデア・ホー法により測定したところ、 $8 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ であった。また、200Kにおいてカソードルミネッセンス(CL)を測定したところ、図2に示すように3.5eV付近にピークをもつスペクトルが得られた。

【0024】

【実施例2】ガスソースMBE法によりGa_{1-x}In_xN混晶薄膜を作製した例について説明する。装置としては、実施例1と同様の装置を用いて行った。蒸発用ルツボ2にはGa金属を入れ1020℃に加熱し、蒸発用ルツボ3にはInを入れ660℃に加熱した。ガスの導入は実施例1と同様の方法により、窒素を6cc/minの速度で供給することにより行った。

【0025】基板6としては、オフ角が0.5度のサファイアR面を使用する。真空容器内の圧力は、成膜時において 3×10^{-8} Torrであった。まず、基板6を900℃で30分間加熱し、ついで730℃の温度に保持し成膜を行った。成膜は窒素をプラズマガスセル8から供給しながらGaとInのルツボのシャッターを開けて行い、1.0オングストローム/secの成膜速度で膜厚0.8μmのGa_{1-x}In_xN混晶薄膜(x=0.2)を作製した。

【0026】この混晶薄膜のキャリア密度をファンデア・ホー法により測定したところ、 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ であった。また、200Kにおいてカソードルミネッセンス(CL)を測定したところ図4に示すように、2.9eV付近にピークをもつスペクトルが得られた。

【0027】

6

【実施例3】アンモニアを用いたガスソースMBE法により、Ga-N薄膜を成膜した例について説明する。装置としては、実施例1と同様の装置を用いて、Ga-N薄膜を作製した。蒸発用ルツボ2にはGa金属を入れ、1020℃に加熱した。ガスとしてはアンモニアを使用し、ガス導入管12を通してプラズマガスセル8に5cc/minの速度で供給した。プラズマガスセルの電極9には、13.56MHzで300ワットの出力の高周波を印加して、プラズマを発生せしめた。該ガスセルのガス出口には、孔径1ミリのオリフィス10を設け、活性化した窒素種を直接に基板6に供給するようにした。

【0028】基板6としては、オフ角が0.5度のサファイアR面を使用する。真空容器内の圧力は、成膜時において 2×10^{-8} Torrであった。まず、基板6を900℃で30分間加熱し、ついで750℃の温度に保持し成膜を行う。成膜は窒素をプラズマガスセル8から供給しながらGaのルツボのシャッターを開けて行い、1.2オングストローム/secの成膜速度で膜厚0.8μmのGa-N薄膜を作製した。

【0029】このGa-N薄膜のキャリア密度をファンデア・ホー法により測定したところ、 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ であった。また、300Kにおいてカソードルミネッセンス(CL)を測定したところ、図5に示すように3.4eV付近にピークをもつスペクトルが得られた。

【0030】

【実施例4】ガスソースMBE法により、mis型構造作製用Ga-N薄膜を作製した例について説明する。装置としては、実施例1と同様の装置を用いてGa-N薄膜を作製した。蒸発用ルツボ2にはGa金属を入れ、1020℃に加熱した。ガスとしてはアンモニアを使用し、ガス導入管12を通してプラズマガスセル8に5cc/minの速度で供給した。プラズマガスセルの電極9には、13.56MHzで300ワットの出力の高周波を印加して、プラズマを発生せしめた。該ガスセルのガス出口には、直径1ミリのオリフィス10を設け、活性化した窒素種を直接に基板6に供給するようにした。

【0031】基板6としては、オフ角が0.5度のサファイアR面を使用する。真空容器内の圧力は、成膜時において 5×10^{-8} Torrであった。まず、基板7を900℃で30分間加熱し、ついで750℃の温度に保持し成膜を行う。成膜は活性窒素をプラズマガスセル8から供給しながらGaのルツボのシャッターを開けて行い、1.2オングストローム/secの成膜速度で膜厚0.7μmのGa-N薄膜を作製する。続いて、Gaのルツボのシャッターと同時にマグネシウムのルツボのシャッターを開けて、500オングストロームの厚みのドーピング層を形成した。

【0032】このGa-N積層薄膜の200Kにおけるカソードルミネッセンス(CL)を測定したところ、図6に示すように3.5eV付近にピークをもつスペクトル

7

が得られた。また、 mis 型構造を作製して電流-電圧特性を測定したところ、図7に示すようなダイオード特性が得られた。

【0033】

【発明の効果】本発明による GaN 系薄膜作製方法によれば、低い温度において成膜することができるためキャリア密度の制御が容易であること、かつ表面平坦性および結晶性が良好である半導体発光素子用 GaN 系薄膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】薄膜作製に用いたガスソースMBE装置の概略図である。

【図2】実施例1で作製した GaN 薄膜のカソードルミネッセンスの測定結果を示すスペクトル図である。

【図3】実施例1で作製した GaN 薄膜のX線回折のスペクトル図である。

【図4】実施例2で作製した GaN 薄膜のカソードルミネッセンスの測定結果を示すスペクトル図である。

【図5】実施例3で作製した GaN 薄膜のカソードルミネッセンスの測定結果を示すスペクトル図である。

【図6】実施例4で作製した GaN 薄膜のカソードルミネッセンスの測定結果を示すスペクトル図である。

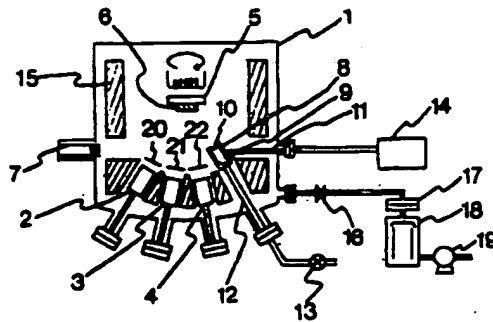
【図7】 $GaNmis$ 型構造素子の電流-電圧測定結果を示すグラフである。

8

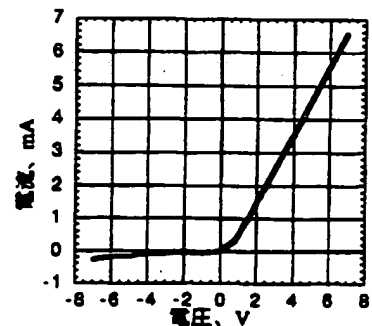
【符号の説明】

- 1 真空容器
- 2 蒸発用ルツボ
- 3 蒸発用ルツボ
- 4 蒸発用ルツボ
- 5 基板加熱ホルダー
- 6 基板
- 7 四重極質量分析計
- 8 プラズマガスセル
- 9 電極
- 10 オリフィス
- 11 配線
- 12 ガス導入管
- 13 流量調節バルブ
- 14 高周波電源
- 15 クライオパネル
- 16 バルブ
- 17 コールドトラップ
- 18 油拡散ポンプ
- 19 油回転ポンプ
- 20 シャッター
- 21 シャッター
- 22 シャッター

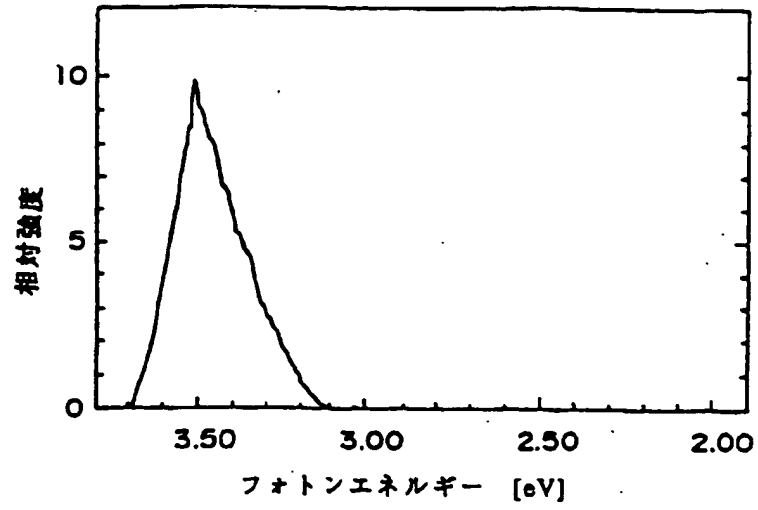
【図1】



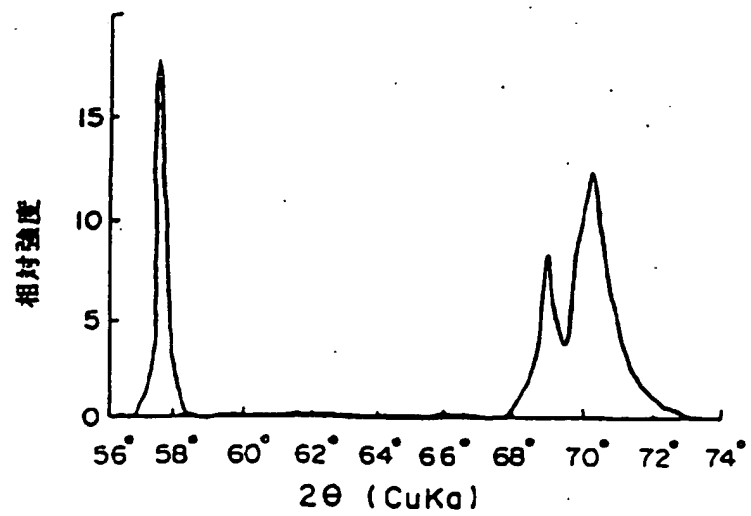
【図7】



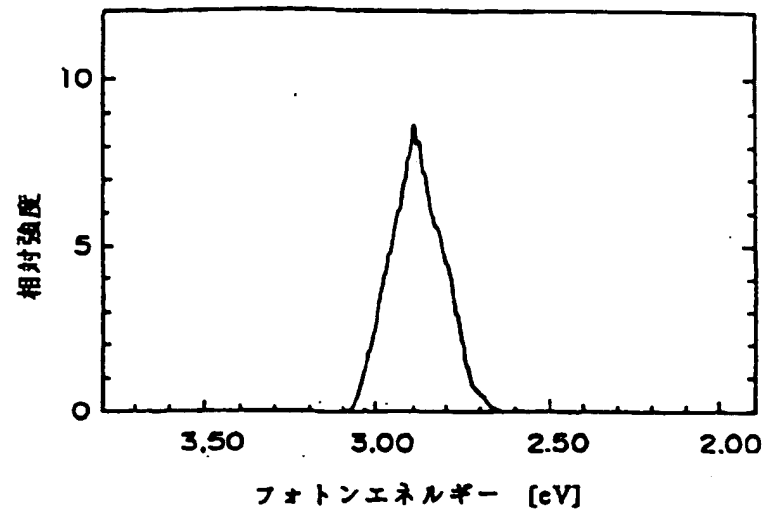
【図2】



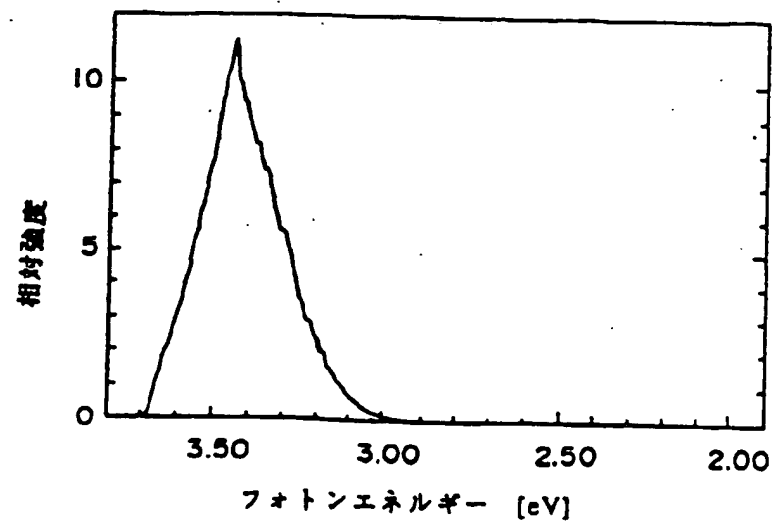
【図3】



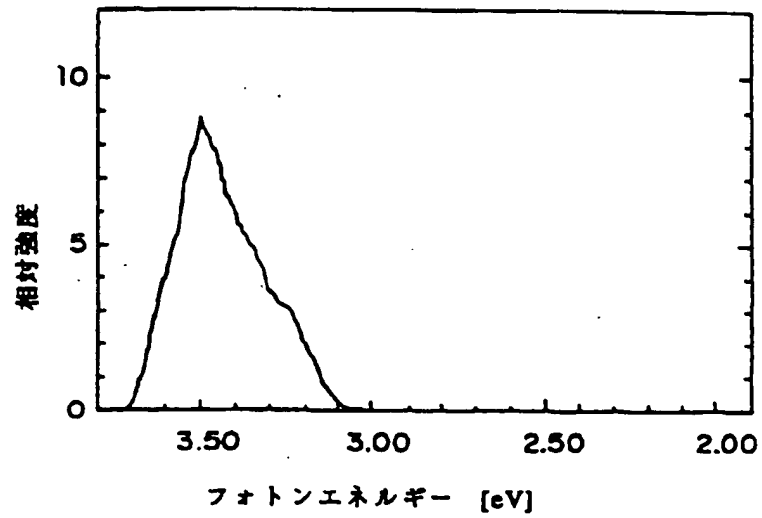
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵
H01L 33/00

識別記号 庁内整理番号
C 8934-4M

FI

技術表示箇所